Ueber einige

Pyrine des 1 Phenyl-5-Pyrazolons

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Walter

aus Oppeln i. Schles.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1910.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0017

Einleitung.

Als im Jahre 1899 A. Michaelis und Pasternack[1] die Darstellungsweise des Antipyrinchlorides oder des Chlormethylates des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols aufgefunden hatten, war der Weg zur allgemeinen Darstellungsweise einer neuen Reihe von Verbindungen geebnet, die sich dem Antipyrin anschliessen und als Pyrine bezeichnet werden.

Die Pyrine sind nach A. Michaelis[2] Derivate von Pyrazolen, die in 2-Stellung am Stickstoff ein Alkyl, in 5-oder 3-Stellung am Kohlenstoff ein 2-atomiges Radical, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen, Imin NH oder ein substituiertes Imin, wie z. B. $= NC_6H_5$ gebunden enthalten.

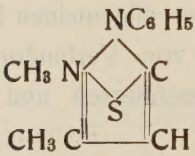
Nach seiner Ansicht sind diese Pyrine Anhydride von Ammoniumhydroxyden, sodass das am 5- oder 3-Kohlenstoffatom gebundene Radical auch zugleich mit dem in 2-Stellung befindlichen Stickstoffatom verknüpft ist.

Von diesen Pyrinen sind besonders durch die Untersuchungen von A. Michaelis eine grosse Anzahl bekannt geworden.

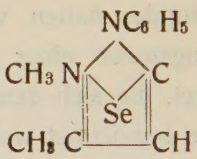
So erhielten A. Michaelis und Bindewald[3] durch die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das

1) Ber. 32. 2398.
2) Ann. 320.
3) Ann. 320. 2.

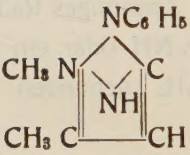
oben erwähnte Antipyrinchlorid einen Körper, der statt des Sauerstoffatoms des Antipyrins Schwefel enthielt; A. Michaelis und Stein[1] gelang es, den Sauerstoff des Antipyrins durch Selen zu ersetzen. Der Ersatz des Sauerstoffs durch Imin wurde von Stolz[2], durch ein substituiertes Imin zuerst von A. Michaelis und Hepner[3] ausgeführt. Die Constitution dieser Verbindungen ist folgende:



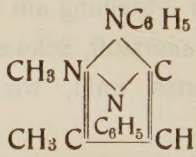
Thiopyrin



Selenopyrin



Iminopyrin



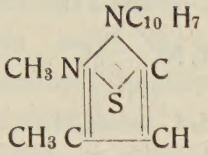
Anilopyrin.

Zahlreich sind auch die Pyrine, welche in 1,-2,-3 oder 4-Stellung, oder auch in mehreren gleichzeitig durch andere Radicale substituiert sind, wovon einige Beispiele hier erwähnt sein mögen.

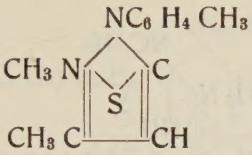
So erhielten A. Michaelis und Bramcamp[4] das Naphtylthiopyrin:

---

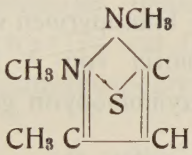
1) Ann. 320. 32.
2) Ber. 36. 3279.
3) Ber. 36. 3271.
4) Ann. 320. 31.



A. Michaelis und Eisenschmidt[1] das o-Tolylthiopyrin:



Das 1,3 Dimethylthiopyrin, das in 1-Stellung ein aliphatisches Radical führt:



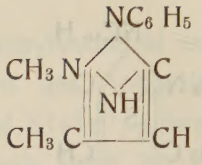
wurde zuerst von A. Michaelis und Lachwitz[2] aufgefunden.

Ebenso ist eine Reihe entsprechender Iminopyrine und substituierter Iminopyrine von A. Michaelis und seinen Schülern erhalten worden.

Von A. Michaelis und Brust[3] wurde aus dem Jodmethylat des 1-Phenyl-3methyl-5-aminopyrazols die erste derartige Verbindung, das Iminopyrin oder 1-Phenyl 2-3-dimethyl-2-5-iminopyrazol erhalten:

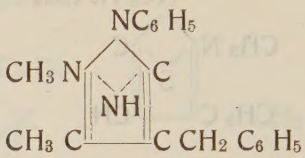
---

1) Ber. 37. 2228.
2) Dissertation 1908, Rostock.
3) Ann. 339.



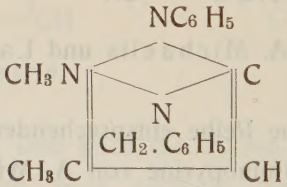
die Fr. Stolz[1] durch Einwirkung von Ammoniak auf Antipyrinchlorid erhielt.

Das 4-Benzyliminopyrin:



wurde später von A. Michaelis und Preuner[2] dargestellt.

Von substituierten Iminopyrinen wurde aus Benzylamin und Antipyrinchlorid von A. Michaelis und Blume[3] das 2,5 Benzyliminopyrin gewonnen.

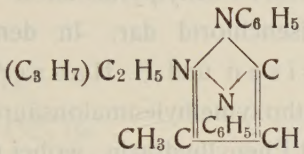


Von Mentzel[4] wurde die dem 2,5 Benzyliminopyrin isomere Verbindung das p- und o-Tolylanilopyrin erhalten.

---

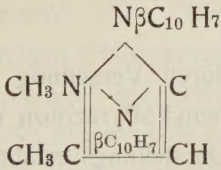
1) Ber. 36. 3279.
2) Ann. 339.
3) Ann. 339.
4) Dissertation, Rostock 1906.

Das 1-2-Dimethyl-3-phenyl-2-5-anilopyrazol oder das Iso-Anilopyrin stellte Rautmann[1] dar. Das 1-Phenyl-2-3-4-trimethyl-2-5-anilopyrazol und das 1-Phenyl-2-3-dimethyl-4-äthyl-2-5-anilopyrazol oder 4-Methyl und 4-Aethylanilopyrin wurde von Frankenstein[2] erhalten; die diesem 4-Methyl- und 4-Aethylanilopyrin isomeren 2-Aethyl- und 2-Propylanilopyrine:



wurden von Mielecke[3] dargestellt.

Von den sowohl in 1-Stellung, als auch in 2,5-Stellung substituierten Iminopyrinen erwähne ich das von A. Michaelis und Danzfuss[4] erhaltene 1-β-Naphtyl-2,5-naphtyliminopyrin:



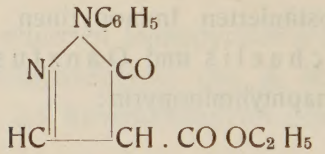
Es erschien nun nicht uninteressant, weitere einfache Glieder dieser Pyrine, namentlich des 1-Phenyl-5-Pyrazolons darzustellen.

---

1) Dissertation, Rostock 1905.
2) Dissertation, Rostock 1906.
3) Dissertation, Rostock 1907.
4) Ann. 339.

Das 1-Phenyl-5-Pyrazolon wurde zuerst im Jahre 1892 von Ruhemann und Morell[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dicarboxylglutaconsäureester erhalten.

Im Jahre 1894 stellte es Friedr. Stolz[2] aus 1-Phenyl-5-äthoxypyrazol durch Erhitzen mit conc. Salzsäure unter Druck und im nächstfolgenden Jahre derselbe durch Oxydation von 1-Phenylpyrazolidon[3] mit der berechneten Menge Eisenchlorid dar. In demselben Jahre erhielten L. Claisen und E. Haase[4] dieses Pyrazolon aus Aethoxymethylenmalonsäureester durch Kondensation mit Phenylhydrazin, wobei unter Alkoholabspaltung der 1-Phenyl-4-carbonsäureäthylester



entsteht, aus dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das 1-Phenyl-5Pyrazolon resultierte.

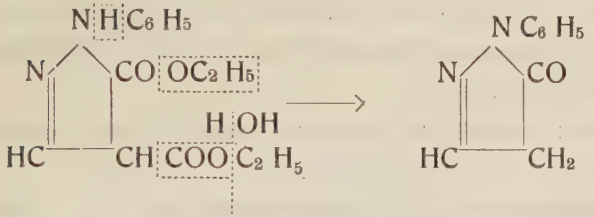
Nach diesem Darstellungsverfahren versuchte ich das 1-Phenyl-5-Pyrazolon als Ausgangsmaterial zu gewinnen; es stellte sich jedoch heraus, dass diese Methode, obwohl von mir mit grosser Sorgfalt hiernach gearbeitet wurde, nur unbefriedigende Ausbeuten liefert. Die Darstellung dieses Pyrazolons vereinfachte ich durch

1) Journ. chem. soc. 1892, 1. 791.
2) Ber. 27. 407.
3) Ber. 28. 630.
4) Ber. 28. 36.

die Beobachtung, dass durch Verseifen des Phenylhydrazons des Aethoxymethylmalonsäureesters :

$$C_6H_5NH.N = CH.CH(CO\,OC_2H_5)_2$$

mittelst Kalilauge und Kohlensäureabspaltung gerade auf das 1-Phenyl-5-Pyrazolon in guter Ausbeute entsteht :



Nach der von A. Michaelis zuerst angewandten und bewährten Methode[1], nämlich durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid, führte ich dieses Pyrazolon in das 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol über. Diese Muttersubstanz aller bisher dargestellten Chlorpyrazole hatte A. Michaelis und Grohmann[2] auf andere Weise, nämlich aus der 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol-3-carbonsäure durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 200° erhalten.

An dieses 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol lagerte ich nun Jodmethyl bei Gegenwart von wenig Methylalkohol an, sodass das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols entstand, aus dem sich die gesuchten Pyrine teilweise erhalten liessen.

---

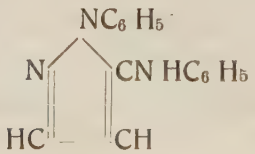
1) Ann. 339. 117.
2) Inaugural-Dissertation, Rostock 1902.

Die von mir dargestellten Anilopyrine, nämlich das 1-Phenyl-2-methyl-2-5-anilopyrazol, das 1-Phenyl-2-äthyl 2-5-anilopyrazol und das 1-Phenyl-2-propyl-2-5-anilopyrazol sind in ihren chemischen Eigenschaften den bisher dargestellten Pyrinen sehr ähnlich. Alle drei sind starke Basen, die auf Lakmus deutlich alkalisch reagieren und meistens gut krystallisierende Salze bilden.

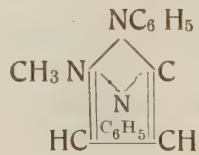
Mit Halogenalkylen vereinigen sie sich unter Sprengung der 2,5-Bindung nach längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung unter Rückfluss, wobei das Jodatom in die 2-Stellung zum Stickstoff, das Alkyl in die 5-Stellung zum Kohlenstoff geht.

Noch leichter wie Jodalkyle werden Säurechloride, wie Benzoylchlorid angelagert.

Während bei einer Temperatur von 100—120° durch Einwirkung von Anilin auf das Jodmethylat,-äthylat oder -propylat die genannten Anilopyrazole entstanden, wurde durch die Untersuchungen von A. Michaelis und Hepner[1] nachgewiesen, dass bei höheren Temperaturen, wie 200° ein Anilinopyrazol entsteht. Auch ich erhielt durch Einwirkung von Anilin auf die Jodalkylate des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols bei einer Temperatur von 190—200° ein 5-Anilinopyrazol vom Schmelzpunkt 138°:



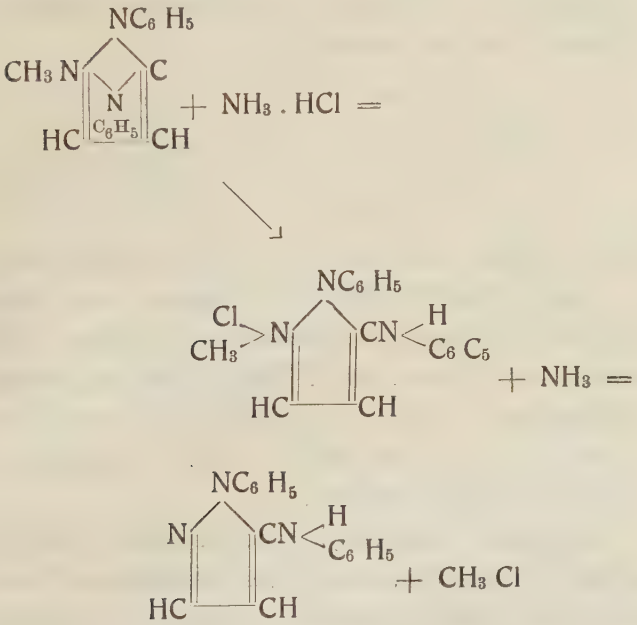
Anilinopyrazol



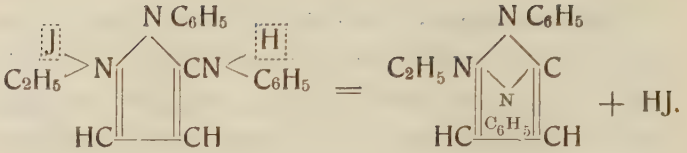
Anilopyrazol.

1) Ann. 339. 117.

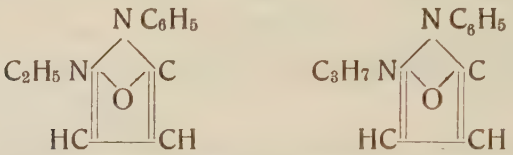
Ebenso konnte ich wie A. Michaelis und Hepner die Beobachtung machen, dass die Anilopyrine beim Erhitzen mit Chlorammonium unter Freiwerden von Ammoniak und Abspaltung von Chloralkyl das 5-Anilinopyrazol geben:



Aus diesem 5-Anilinopyrazol kann man wieder die genannten Anilopyrazole erhalten, wenn man die Jodäthylate bezw. Jodpropylate des ersteren mit Natronlauge behandelt, wobei sich Jodwasserstoff abspaltet. Im Verlauf der Arbeit wurde diese Darstellungsweise benutzt, weil ich hierdurch die Pyrine in guter Reinheit erhielt. Die Reaktion ist folgende:



Von weiterem Interesse war es, festzustellen, ob auch niedere Homologe des Antipyrins (also ohne CH_3-Gruppe in 4-Stellung) mit höheren Alkylen in 2-Stellung von der Formel:



ähnliche Eigenschaften und Umsetzungen zeigen würden.

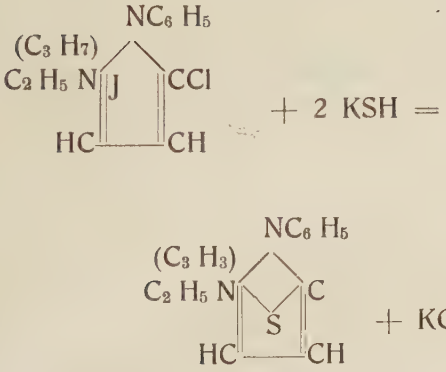
Das 1-Phenyl-2-methyl-2-5-oxypyrazol war bereits nach einem patentierten Verfahren der Höchster Farbwerke[1] durch Erhitzen von 1-Phenyl-2-methylpyrazolon-3-carbonsäure auf 200° und ebenso nach der von A. Michaelis und Bindewald aufgefundenen Reaktion dargestellt worden.

Die nächst höheren Homologen dieses Antipyrins erhielt ich durch Einwirkung von Jodäthyl bezw. n-Jodpropyl auf eine alkokolische Lösung von 1-Phenyl-5-Pyrazolon bei einer Temperatur von 120—140°. — Im allgemeinen verhalten sich diese Basen wie die bisher dargestellten Antipyrine. Sie liefern wohlcharakterisierte Salze, unterscheiden sich aber wesentlich von den in 3-Stellung Methyl enthaltenden Antipyrien dadurch, dass sie mit salpetriger Säure keine Nitrosoverbindungen, sondern direkt die Nitroverbindungen bilden.

1) D. R. P. 69 883.

Auch die von mir erhaltenen 2-Aethyl und 2-Propylthiopyrazole bilden völlige Analoga des Bindewald'schen Thiopyrins.

Sie wurden erhalten durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das Jodäthylat bezw. Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols und zwar entsprechend der Gleichung:



Von diesen Pyrinen des 1-Phenyl-5-Pyrazolons möchte ich am Schluss meiner Ausführungen eine gewisse Regelmässigkeit der Schmelzpunkte erwähnen, die auch bei anderen Pyrinen beobachtet wurde.

Die Schmelzpunkte der Oxypyrazole und Thiopyrazole zeigen eine gewisse Gesetzmässigkeit derart, dass mit dem höheren Alkyl in 2-Stellung, also mit steigendem Molekulargewicht, die Schmelzpunkte fallen, während bei den Anilopyrazolen — mit Ausnahme des Propylanilopyrazols — das Gegenteil der Fall ist.

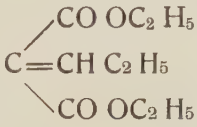
Tabellarische Übersicht der Schmelzpunkte.

	Antipyrine	Thiopyrine	Anilopyrine
Methylverbindung	117°	162°	128°
Aethylverbindung	75,5°	143°	155°
Propylverbindung	52°	94°	124,5°

Experimenteller Teil.

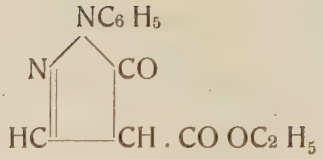
Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit diente das 1-Phenyl-5-Pyrazolon, welches ich nach der von L. Claisen und E. Haase[1] beschriebenen Darstellungsmethode zu gewinnen suchte.

Äthoxymethylenmalonsäureester,



welchen ich nach den Angaben von E. Haase[2] durch Einwirkung von Malonsäureäther und Orthoameisenäther herstellte, wurde unter Eiskühlung mit Phenylhydrazin kondensiert, das bei 112° schmelzende Reaktionsprodukt eine halbe Stunde auf 170—175° erhitzt, die noch flüssige Masse in die 4-5 fache Menge Alkohol eingetragen und mit starkem Überschuss von Sodalösung versetzt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde nach 12 Stunden abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert, und aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Essigsäure der 1-Phenyl-4-carbonsäureäthylester:

1) Ber. 28. 36.
2) Ann. 297. 75.



als weisser Niederschlag gefällt. Dieser Carbonsäureäther wird einige Stunden mit 3 Mol. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung weiter erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrazolon als weiche Masse ab, welche aber bald beim Zusammenbringen mit etwas Äther kristallinisch erstarrt.

Dieses in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft beschriebene Verfahren zur Gewinnung des 1-Phenyl-5-Pyrazolons liefert nach meinen Erfahrungen nur eine unbefriedigende Ausbeute. Ich habe wiederholt Darstellungsversuche nach dieser Methode mit grosser Sorgfalt unternommen, da ich glaubte, dass die ungünstigen Ergebnisse vielleicht auf einer Inkorrektheit bei den mannigfaltigen Darstellungsphasen beruhten und dass bei Wiederholungen an Hand der gesammelten Erfahrungen die Ausbeuten verbessert werden könnten: das Resultat blieb immer ein gleich trostloses. Ich gewann im Ganzen aus 250 g Äthoxymethylenmalonsäureester nur wenig mehr als 55 g 1-Phenyl-5-Pyrazolon.

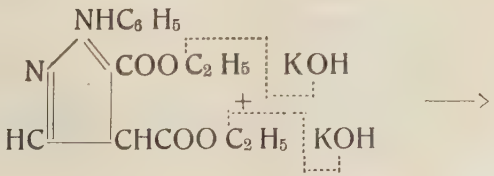
Bei weitem einfacher gestaltete sich auf Rat des Herrn Prof. Dr. Michaelis die Darstellung dieses Körpers, wenn das Hydrazon des Äthoxymethylenmalonsäureesters wie folgt verarbeitet wurde:

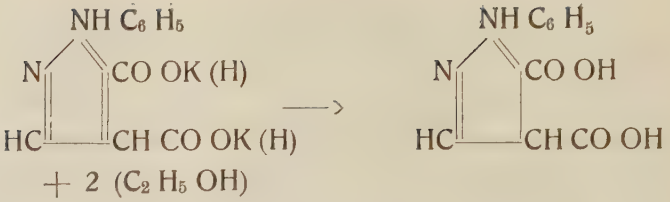
Ich behandelte dieses feste Kondensationsprodukt mit soviel 35% Kalilauge, dass auf je 1 g Phenylhydrazon 4 ccm Kalilauge kommen und erhitzte mindestens 8 Stunden lang am Rückflusskühler. Es tritt zunächst lebhafte Rotfärbung auf, die allmählich in einen braunen Farbenton umschlägt, während die feste Substanz langsam vollständig in Lösung geht. Nach dieser Zeit liess ich das Reaktionsprodukt erkalten und säuerte mit Salzsäure schwach an; alsdann erwärmte ich die Lösung auf dem Wasserbade solange, bis die Kohlensäureabspaltung beendet war.

Das 1-Phenyl-5-Pyrazolon schied sich als brauner, weicher Körper ab, der bald nach dem Erkalten fest wurde. Ich filtrierte ab und kristallisierte aus siedendem Wasser um, wodurch die harzigen Bestandteile ungelöst blieben und das 1-Phenyl-5-Pyrazolon in langen, prachtvollen farblosen Nadeln kristallisierte, die den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 118° zeigen.

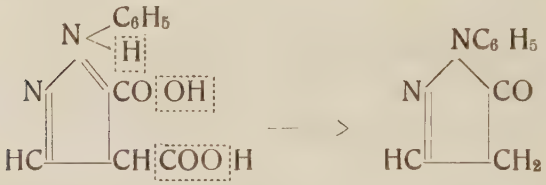
Die Ausbeute beträgt nach dieser vorteilhaften und praktischen Methode 60% vom Gewicht des angewendeten Äthoxymethylenmalonsäureesters.

Die Reaktion vollzieht sich hier in der Weise, dass beim Kochen des Hydrazons mit etwa 40% Kalilauge der Ester allmählich verseift wird, das gebildete in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz durch Salzsäure zerlegt wird und die freie 1-Phenyl-5-Pyrazolon-4-carbonsäure entsteht:





Diese Carbonsäure ist sehr unbeständig, spaltet leicht Kohlensäure ab und schliesst unter Wasseraustritt den Pyrazolonring, was in nachstehenden Formulierungen zum Ausdruck kommt:



Die Analyse des 1-Phenyl-5-Pyrazolon gab auf die empirische Formel $C_9H_8N_2O$ stimmende Zahlen.

0,1160 g angewandter Substanz gaben 0,2854 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.

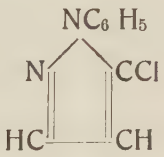
0,1551 g angewandter Substanz gaben 23,0 ccm N bei einer Temperatur von 21° C und 760 mm Quecksilberdruck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_8N_2O$	
17,30% N	17,22% N
67,50 „ C	67,10 „ C
5,00 „ H	4,79 „ H.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1-Phenyl-5-Pyrazolon.

1 Molekül 1-Phenyl-5-Pyrazolon wurde mit 4 Molekülen $POCl_3$ im geschlossenen Rohre 8 Stunden lang auf eine Temperatur von 140—150° erhitzt, wobei die Temperatur zweckmässig allmählich gesteigert wird.

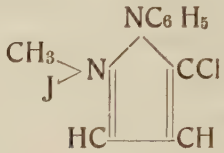
Das Reaktionsprodukt war eine dunkelbraune Flüssigkeit, die, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zersetzen, in kaltes Wasser gegossen wurde. Die hierbei entstehende Phosphorsäure und Salzsäure, welche einen Teil des Chlorpyrazols in Lösung halten. wurden durch Natronlauge neutralisiert und überschüssige Natronlauge hinzugefügt, um eine noch leichtere Abscheidung des Chlorpyrazols herbeizuführen. Das Letztere setzte sich als braunes Öl am Boden ab. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde das Öl mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei es als helles Öl überging. Durch Äther wurde das Chlorpyrazol aus dem Destillat extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und Destillieren des Äthers blieb das reine 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol zurück, welches von A. Michaelis und Grobmann[1] durch Erhitzen der 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol-3-Carbonsäure auf 200—210° im Einschlussrohr erhalten wurde.



1) Dissertation, Rostock 1902.

Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols.

$C_{10}H_{10}N_2ClJ$.

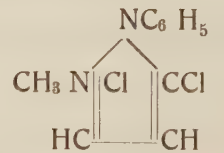


Gleiche Moleküle Jodmethyl und Chlorpyrazol wurden unter Zusatz von etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das kristallinisch erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und hierauf aus heissem Wasser umkristallisiert und in schönen farblosen Kristallen erhalten. Der Körper schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Zur quantitativen Bestimmung des Jods wurde dasselbe direkt durch $AgNO_3$ gefällt.

0,1832 angew. Substanz ergaben 0,1334 g AgJ

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_{10}N_2ClJ$	
Jod = 39,60%	J = 39,34%

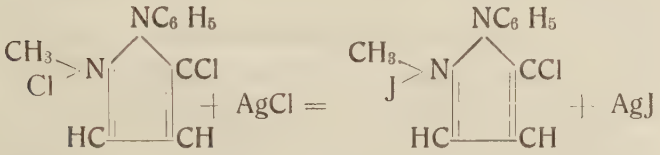
Chlormethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



$C_{10}H_{10}N_2Cl_2$

Aus dem Jodmethylat entsteht das Chlormethylat des 1-Phenyl-5-Pyrazolons durch Umsetzung mittelst

Chlorsilbers: 3 g des Jodmethylates wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge (1,5 g AgCl) frisch gefällten Chlorsilbers einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Die Umsetzung ist deutlich an der Farbenänderung des Halogensilbers zu erkennen:



Beim Verdampfen des Filtrates blieb ein farbloses Öl zurück, das alsbald fest wurde. Durch Lösen in kaltem Wasser, Filtrieren und Eindampfen wurde es rein erhalten in farblosen Tafeln, die an der Luft zerfliessen; von der Ausführung einer Analyse musste daher Abstand genommen werden. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 147°.

Platindoppelsalz des Chlormethylates.

$(C_{10}\,H_{10}\,N_2\,Cl)_2\,PtCl_6 + H_2\,O.$

Die wässerige Lösung des Chlormethylates wurde mit Platinchloridlösung versetzt, worauf ein rotgelber Niederschlag entstand, der abgesaugt und aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert wurde. Das Doppelsalz bildet rotgelbe Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 207°.

Analyse:

Die H_2O-Bestimmung wurde bei 110° C, die Pt-Bestimmung mit entwässertem Salz ausgeführt.

0,5213 g Substanz : 0,0120 g H_2O.
0,2598 g Substanz : 0,0641 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,52%	Pt = 24,67%
H_2O = 2,21 „	H_2O = 2,30 „

Pikrat des Chlormethylates.

$C_{10}H_{10}N_2Cl.O.C_6H_2(NO_2)_3$

Beim Versetzen einer konzentrierten wässerigen Lösung des Chlormethylates mit wässeriger Pikrinsäurelösung scheidet sich das Pikrat zunächst ölig aus, das aber bald kristallinisch erstarrt. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhielt ich schöne hellgelbe Nadeln vom Smp. 106°.

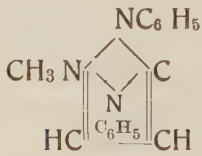
Stickstoffbestimmung:

0,1421 g angew. Substanz gaben bei 16° und 759 mm Druck 20,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,65%	N = 16,93%

1-Phenyl-2-methyl-2-5-Anilopyrazol.

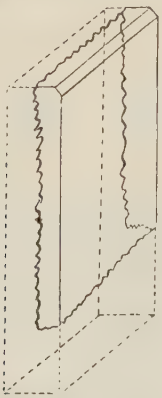
$C_{16}H_{15}N_3$ Mol. Gew. = 249,2.



Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 Mol. Jodmethylat mit 2 Mol. Anilin 2 Stunden lang im Ölbad auf 125° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Produkt

zu einem dunkelbraunen Kristallbrei von salzsaurem Anilin und jodwasserstoffsaurem Anilopyrazol. Die ganze Masse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei die freie Base als dunkelrotes Öl ausfiel. Zur Entfernung des mitausgefallenen Anilins wurde die alkalische Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis sich im Destillat mit Chlorkalklösung Anilin nicht mehr nachweisen liess. Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anilopyrazol wurde aus dem Rückstande mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb es als dunkelrotes Öl, das beim Anreiben mit etwas Alkohol mittelst Glasstabes zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Base in fast farblosen lichtbrechenden Kristallen vom Smp. 128°.

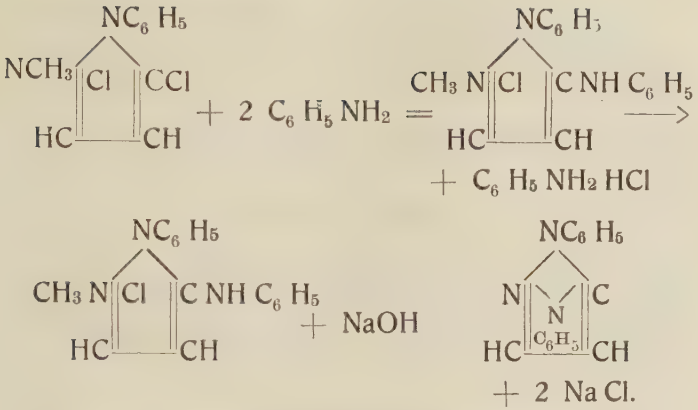
Die kristallographischen Untersuchungen ergaben, dass diese Verbindung monoklin kristallisiert, was



sowohl aus der Kristallform, als aus den optischen Eigenschaften z. B. der Auslöschungsschiefe hervorgeht.

Was die Kristallform angeht, so zeigt einer der besten Kristalle die in der Zeichnung wiedergegebene Gestalt. Demnach treten folgende Combinationen auf: Basis(OP), Orthopinakoid $\infty P\infty$, Klinopinakoid $\infty P\infty$ und ein Klinodoma $m P\breve{\infty}$. Zu der Zeichnung ist zu bemerken, dass von den Kanten nur die vollständig ausgezogenen wirklich beobachtet wurden, während die punktiert gezeichneten als Ergänzung gedacht sind. Ebendies soll die gebrochene Linie andeuten. Es ist noch hervorzuheben, dass parallel dem Klinopinakoid eine deutliche Spaltbarkeit auftritt.

Die Base ist löslich in Äther, Benzol, Alkohol Chloroform und Salzsäure, schwerer in Wasser und hat einen bitteren Geschmack. Aus der wässerigen Lösung fällt sie durch Zusatz von Natronlauge wieder milchig aus. Die wässrige und alkoholische Lösung bläuen intensiv rotes Lakmuspapier. Die Base entwickelt beim Erhitzen mit Salmiak im Reagenzrohr Ammoniak, was durch den Geruch und durch Bläuung eines roten Lakmusstreifens kenntlich ist. Die Base bildet gut kristallisierende Salze, mit Ausnahme des salzsauren, das an der Luft zerfliesst. Mit Jodalkylen reagiert das Anilopyrin erst nach längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Die Bildung des 1-Phenyl-2-methyl-2-5-anilopyrazols aus dem Jodmethylat mit Anilin erfolgt in der Weise, dass das in 5-Stellung gebundene Chloratom durch den Anilinrest $NH.C_6H_5$ ersetzt wird, sodass das jodwasserstoffsaure Anilopyrazol entsteht, aus dem dann durch Natronlauge die freie Base abgeschieden wird.



Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Stickstoffbestimmung:

0,1165 g Substanz ergaben bei 765 mm Druck und 17° C 16,9 ccm N.

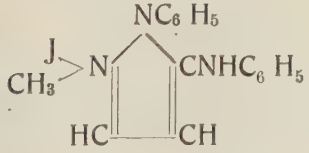
2. Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1436 g Substanz ergaben 0,4048 g CO_2 und 0,0796 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,04%	C = 76,88%
H = 6,06 „	H = 6,20 „
N = 16,89 „	N = 17,18 „

Jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-2-methyl-2-5-anilopyrazols.

$C_{16}H_{16}N_3J$.



Dieses Salz erhält man durch Zusatz einer konzentrierten Jodkaliumlösung zu der salzsauren Lösung des Anilopyrazols. Es scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber nach einiger Zeit durch Reiben kristallinisch. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht umkristallisieren und bildet lange Nadeln vom Smp. 161°. Das jodwasserstoffsaure Salz ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther, Benzol und Ligroin dagegen unlöslich. Es ist identisch mit dem Jodmethylat des 5-Anilinopyrazols.

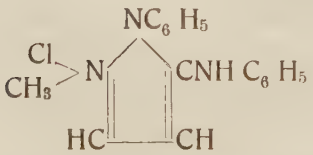
Jodbestimmung:

0,1016 g Substanz ergaben 0,0637 g AgJ

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,65 %	J = 33,87 %

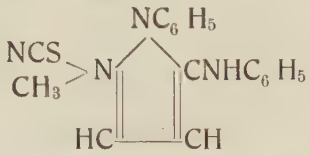
Salzsaures Salz des Phenylmethylanilopyrazols.

$C_{16} H_{16} N_3 Cl$



Dasselbe wurde durch Eindampfen einer Lösung des Anilopyrazols in verdünnter Salzsäure erhalten und bildet eine weisse kristallinische Masse, die an der Luft leicht zerfloss. Es musste daher von der Ausführung einer Analyse Abstand genommen werden. In Äther und Benzol ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Wasser.

Rhodanat des Phenylmethylanilopyrazols.



Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Anilopyrazols mit einer Lösung von Rhodankalium scheidet es sich als dunkelbraunes Öl ab, das beim Reiben fest wird und aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen kristallisiert, die sich an der Luft rot färben und den Smp. 137° zeigen. In Alkohol und heissem Wasser ist das Salz leicht löslich.

Schwefelbestimmung.

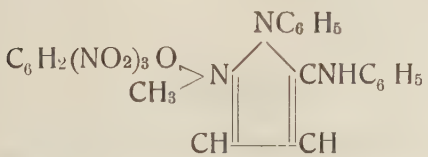
Die Substanz wurde nach C a r i u s im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure auf 260° erhitzt.

0,3872 g Substanz ergaben 0,2856 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,40%	S = 10,12%

Pikrinsaures Salz des Phenylmethylanilopyrazols.

$(C_{16}H_{15}N_3)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$



Werden berechnete Mengen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen des Anilopyrazols und der Pikrinsäure gemischt und der Verdunstung überlassen, so kristallisiert

das Pikrat des Anilopyrazols in schönen gelben Nadeln aus, die aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bei 164° schmelzen. Es ist in Alkohol löslich, schwer in Wasser und in Äther und Benzol unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,108 g angewandte Substanz ergaben bei 18° C und 758 mm Druck 16,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,60%	N = 17,44%

Platindoppelsalz des Phenylmethylanilopyrazols.

$(C_{16}H_{15}N_3 HCl)_2 Pt Cl_4$

Die verdünnte salzsaure Lösung der Base wurde mit Platinchloridlösung versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag entstand. Aus einem Gemisch von Alkohol und concentrierter Salzsäure umkristallisiert, bildet das Salz schöne gelbe Blättchen vom Smp. 177°.

Platinbestimmung.

0,1231 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0253 g Platin.

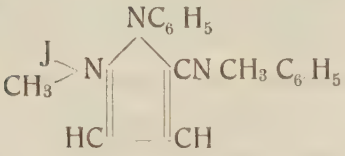
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,45%	Pt = 21,03%

Jodalkylate:

Mit Jodalkylen reagiert das Anilopyrazol derart, dass unter Sprengung der 2,5-Bindung das Jodatom in die 2-Stellung zum Stickstoffatom tritt, das Alkyl sich dagegen in die 5-Stellung an den Anilinrest anlagert.

Jodmethylat des Phenylmethylanilopyrazols.

$C_{17}\,H_{18}\,N_3\,J$



Die Anlagerung von Jodmethyl an das Anilopyrazol gelingt in der Kälte nicht. Es wurde deshalb die Base in wenig Alkohol gelöst, mit Jodmethyl im Überschuss versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann wird der Alkohol zum Teil verdampft und das Jodmethylat mit wasserfreiem Äther als weisser Niederschlag gefällt. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man das Salz in schönen farblosen Kristallen vom Smp. 124—25°. Die Verbindung ist unlöslich in Äther und Benzol, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform.

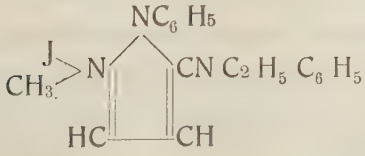
Jodbestimmung.

0,1843 g Substanz ergaben 0,1115 g AgJ

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,44%	J = 32,68%

Jodäthylat des Phenylmethylanilopyrazols.

$C_{18}\,H_{20}\,N_3\,J$



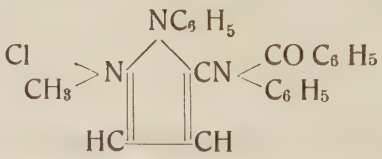
Die Bildung des Jodäthylates erfolgte noch schwerer als die des Jodmethylates. Man muss gleiche Moleküle der Base und Jodäthyl in alkoholischer Lösung 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzen. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Verdunsten des Alkohols als ölige Masse erhalten, die beim Überschichten mit Äther und Reiben erstarrte. Zur Reinigung wurde der Körper in wenig absolutem Alkohol gelöst und aus der Lösung mit wasserfreiem Äther gefällt. Aus heissem Wasser umkristallisiert, bildet das Jodäthylat farblose Prismen vom Smp. 146°, die löslich sind in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Jodbestimmung.

0,3572 g Substanz ergaben 0,2083 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 13,32%	J = 31,51%.

Chlorbenzoylat des Phenylmethylanilopyrazols.



Wie mit Halogenalkylen, bildet die Base auch mit Säurechloriden leicht Additionsprodukte. Zweckmässig lässt man gleiche Mengen Componenten in Benzollösung aufeinander einwirken. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach kurzer Zeit zu einem flockigem Kristallbrei, der durch Abwaschen mit Benzol gereinigt wurde. Der

Körper ist sehr hygroskopisch und zerfliesst nach kurzer Zeit zu einem gelben Öl. Von der Bestimmung des Schmelzpunktes und der Ausführung einer Analyse musste deshalb Abstand genommen werden.

Platindoppelsalz des Chlorbenzoylates.

$(C_{16}H_{15}N_3 . C_6H_5CO Cl)_2 Pt Cl_4$.

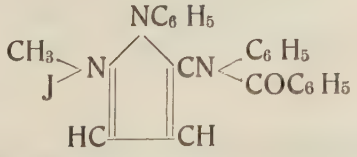
Es fiel beim Versetzen einer wässrigen Lösung der Chlorbenzoylats mit Platinchlorid als gelbes Pulver aus. Aus einem Gemisch von Alkohol und wenig conc. Salzsäure umkristallisiert, wurde es in schönen glänzenden rotgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 220° erhalten.

Platinbestimmung.

0,2693 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0461 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 17,47%	Pt = 17,11%

Jodbenzoylat des Phenylmethylanilopyrazols.



Das Jodbenzoylat fällt beim Zusatz einer conc. Jodkaliumlösung zu der wässerigen Lösung des Chlor-

benzoylates als rotgelbes Öl aus, das beim Reiben bald zu einem Kristallbrei erstarrt. Aus Alkohol kristallisiert die Verbindung in schönen rotgelben quadratischen Täfelchen, die bei 108° vollständig geschmolzen sind. Das Jodbenzoylat ist unlöslich in Äther, Benzol und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{23}H_{20}N_3OCl + KJ = C_{23}H_{20}N_3OJ + KCl.$$

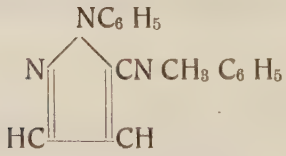
Jodbestimmung:

0,2496 g Substanz gaben 0,1215 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 26,37%	J = 26,30%.

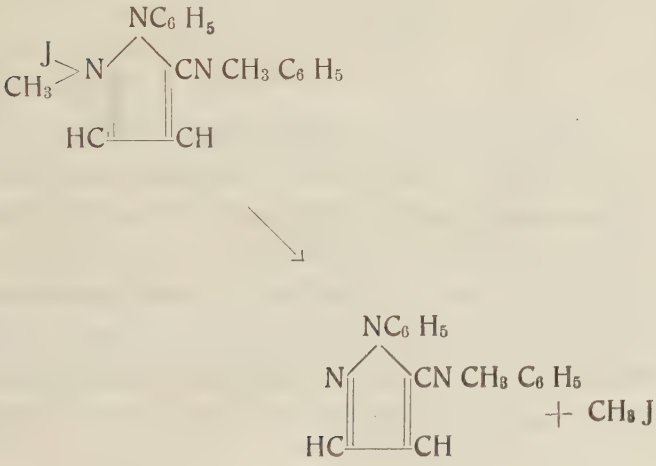
Pseudophenylmethylanilopyrazol oder 1-Phenyl-5-Methylanilinopyrazol.

$C_{16}H_{15}N_3$.



Diese Verbindung erhielt ich durch Abspaltung von Jodmethyl aus dem Jodmethylat des Anilopyrazols, indem ich diese Verbindung der Destillation im luft-

verdünnten Raume unterwarf. Bei einer Temperatur von 65° C und 13 mm Druck ging die Abspaltung vor sich. Als Rückstand hinterblieb ein zähes Öl, das nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte und völlig halogenfrei war. Aus Alkohol kristallisiert es in schönen fast farblosen Kristalldrusen vom Schmelzpunkt 51°. Es reagiert auf Lacmus neutral und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Ligroin. Die Abspaltung verläuft nach folgender Gleichung:



Kohlenwasserstoffbestimmung.

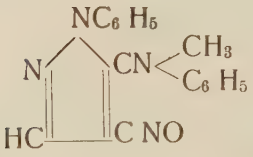
0,1521 g Substanz ergaben: 0,4312 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,04%	C = 77,32%
H = 6,06 „	H = 6,018 „

Einwirkung von salpetriger Säure auf Pseudophenylmethylanilopyrazol.

1-Phenyl-4-Nitroso-5-methylanilinopyrazol.

$C_{16}H_{14}N_4O$



Pseudoanilopyrazol wurde in wenig Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter Umrühren und Kühlen äquimolekulare Mengen Natriumnitrit in conc. wässriger Lösung tropfenweise hinzugefügt. Setzte ich alsdann viel Wasser hinzu, so schied sich am Boden ein dunkelgrünes Öl ab, das beim Reiben bald erstarrte. Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin in dunkelgrünen Kristalldrusen vom Smp. 99°, die sich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol lösen.

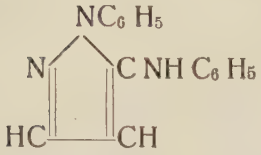
Stickstoffbestimmung.

0,1732 g Substanz ergaben bei 15° C und 759 mm Druck 29,8 ccm N.

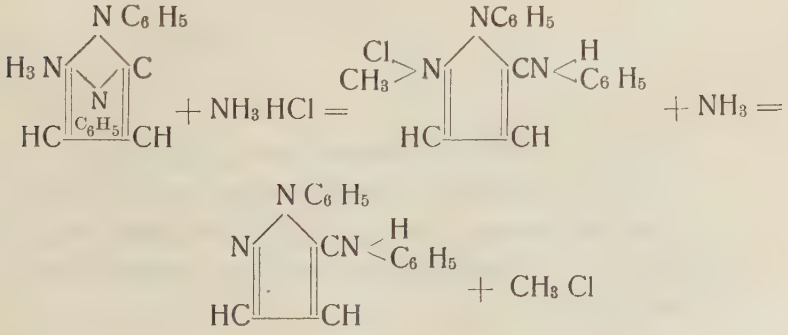
Berechnet:	Gefunden:
N = 20,16%	N = 20,37%

1-Phenyl-5-Anilinopyrazol.

Mol. Gew. 235,12.



Das Phenylmethylanilopyrazol lässt sich leicht in das 5-Anilinopyrazol überführen. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Base einige Zeit im Reagenzrohr mit Salmiak, wobei Ammoniakgas entweicht. Schüttelt man das Reaktionsprodukt mehreremale mit Wasser aus, um das überschüssige Chlorammonium zu entfernen, so resultiert ein weisser Körper, der aus Aether umkristallisiert, den Schmelzpunkt 138° zeigt und löslich ist in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich dagegen in Wasser. Bei der Reaktion bildet sich zuerst unter Entweichen von Ammoniak salzsaures Anilopyrazol. Von diesem spaltet sich Chlormethyl ab und es bleibt das 1-Phenyl-5-Anilinopyrazol zurück.



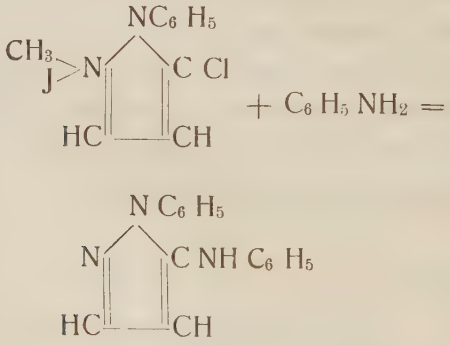
Stickstoffbestimmung.

0,1254 g Substanz ergaben bei 19° C und 758 mm Druck 19,6 ccm Stickstoff.

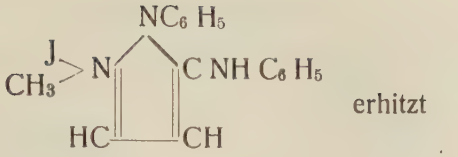
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,91 %	N = 18,22 %.

Eine zweite Art zur Darstellung des 5-Anilinopyrazols ist folgende:

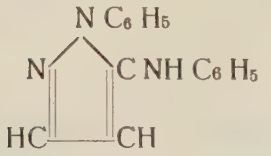
Auf das Jodmethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols liess ich ein Molekül Anilin bei 200° einwirken. Bei Zusatz von Natronlauge zu der salzsauren Lösung des Reaktionsproduktes schied sich eine feste Masse aus. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anilins wurde mit Aether extrahiert und nach dem Verdunsten des Aethers das 5-Anilinopyrazol erhalten:



Auch aus dem jodwasserstoffsauren Salz des Anilopyrazols (= Jodmethylat des 5-Anilinopyrazols) stellte ich das Anilinopyrazol dar, indem ich dieses Salz erhitzte, wobei sich Jodmethyl abspaltet und Anilinopyrazol erhalten wird:



erhitzt

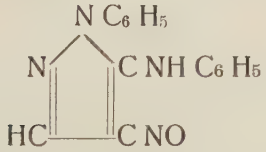


+ CH_3J

5-Anilinopyrazol.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1-Phenyl-5-Anilinopyrazol.

1-Phenyl-4-Nitroso-5-Anilinopyrazol.



Anilinopyrazol wurde in wenig Eisessig gelöst und in Kältemischung gekühlt. Hierzu wurden äquimolekulare Mengen Natriumnitrit in conc. wässriger Lösung tropfenweise hinzugefügt. Die Flüssigkeit, die nach beendeter Reaktion gelb gefärbt war, wurde mit viel Wasser versetzt, worauf sich ein grünes Oel abschied, das nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Aus Ligroin erhielt ich blattgrüne, derbe Kristalle vom Smp. 113 °.

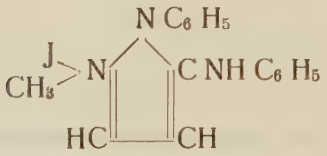
Stickstoffbestimmung.

0,1732 g Substanz ergaben bei 21 ° C und 768 mm Druck 31,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 21,26 %	N = 21,41 %

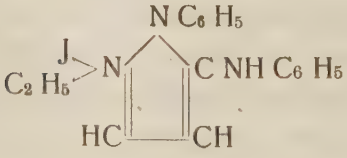
Jodmethylat des Anilinopyrazols.

(Jodwasserstoffs. Salz des Anilopyrazols.)



Jodmethyl lagert sich leicht beim Erhitzen auf 110 ° ca. 4 Stunden lang im Einschmelzrohr an das Anilinopyrazol an. Der zum Teil kristallinisch erstarrte Rohrinhalt wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt. Aus Wasser umkristallisiert, zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt von 161 ° und erwies sich als vollkommen identisch mit dem jodwasserstoffsauren Salz des Anilopyrazols.

Jodäthylat des Anilinopyrazols.



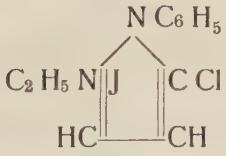
Erhitzt man das 5-Anilinopyrazol mit Jodaethyl 4 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 120 °, so entsteht das Jodaethylat des Anilinopyrazols. Aus heissem Wasser umkristallisiert, bildet es farblose Kristalle vom Smp. 149 °. Löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Jodbestimmung.

0,1842 g Substanz gaben 0,1108 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,43 %	J = 32,50 %

Jodäthylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



Mol. Gew. = 334,8

Gleiche Moleküle Jodaethyl und 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol wurden unter Zusatz von etwas Aethylalkohol im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 120 ° erhitzt. Der Rohrinhalt war hiernach zum Teil kristallinisch erstarrt und wurde mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Aus heissem Wasser umkristallisiert, scheidet sich der Körper in langen, schönen Nadeln aus, die in heissem Wasser und Alkohol löslich sind, in Aether und kaltem Wasser dagegen unlöslich. Der Smp. liegt bei 209 °.

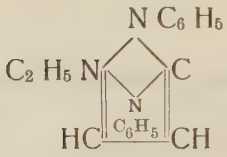
Jodbestimmung.

0,4732 g Substanz ergaben in wässriger Lösung 0,3294 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 37,94 %	J = 37,61 %

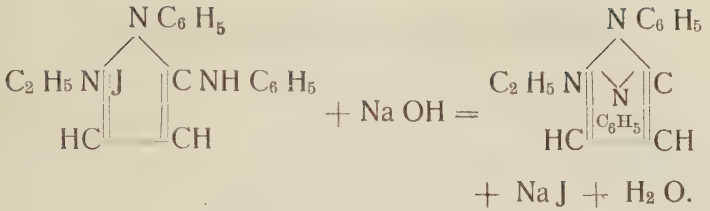
1-Phenyl-2-Aethyl-2-5-Anilopyrazol.

$C_{17}H_{17}N_3$



Mol. Gew. = 263,22.

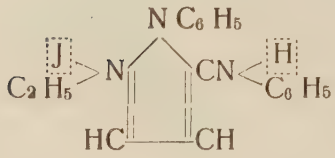
Zur Darstellung des Aethylanilopyrazols wurde ein Molekül Jodaethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols mit 2 Molekülen frisch destillierten Anilins 2 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Höhere Temperaturen sind bei dieser Darstellung von grossem Nachteil, da vollständige Zersetzung eintritt, was deutlich am starken Isonitrilgeruch zu erkennen ist. Beim Erkalten erstarrte das Produkt zu einem rotbraunen Kristallbrei von salzsaurem Anilin und jodwasserstoffsaurem Aethylanilopyrazol. Die Masse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge im Überschuss unter Kühlung versetzt, wobei die freie Base zunächst ölig ausfiel:



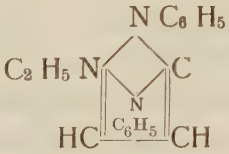
Die alkalische Flüssigkeit wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um das freie Anilin zu entfernen, bis im Destillat mit Chlorkalklösung Anilin nicht mehr nachzuweisen war. Das hinterbleibende Aethylanilopyrazol wurde mit Aether ausgeschüttelt. Um die Base vollständig zu reinigen, wurde sie in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt; alsdann wurde unter Kühlung mit Na OH alkalisch gemacht, abfiltriert, auf Ton getrocknet, hiernach mit etwas Aether ausgewaschen, um die noch vorhandenen öligen Produkte wegzunehmen und aus Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkristallisiert. Das Aethylanilopyrazol scheidet sich in schönen farblosen, lichtbrechenden Kristallen vom Smp. 155 ° ab.

Vorteilhafter stellte ich diese Base nach einer zweiten Methode sofort in grosser Reinheit her. Das Jodaethylat des Anilinopyrazols, welches durch Erhitzen aequimolekularer Mengen von Anilinopyrazol und Jodaethyl im Einschmelzrohr hergestellt wurde, wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf das Aethylanilopyrazol feinkristallinisch ausfiel. Es wurde mit Aether ausgeschüttelt und aus Alkohol umkristallisiert.

Bie Bildungsweise ist folgende:



+ Na OH =



+ NaJ + H_2O

Die Base zeigt dieselben chemischen Eigenschaften, wie das Phenylmethylanilopyrazol: Stark alkalische Reaktion, Löslichkeit in Alkohol, Aether und Säuren, schwere Löslichkeit in Wasser und Ligroin. Beim Erhitzen mit Salmiak entweicht auch hier Ammoniak.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1873 g Substanz ergaben 0,5330 g CO_2 und 0,1069 g H_2O.

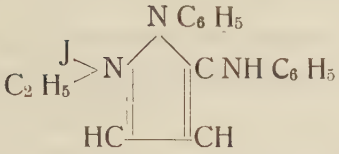
Stickstoffbestimmung.

0,1520 g Substanz ergaben bei 755 mm Druck und 19° C 21,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,50 %	C = 77,61 %
H = 6,49 „	H = 6,38 „
N = 16,00 „	N = 16,20 „

Jodwasserstoffsaures Salz des Phenyläthylanilopyrazols.

$C_{17}H_{18}N_3J$.



Mol. Gew. 390,8.

Die salzsaure Lösung des 2-Aethylanilopyrazols wurde mit einer conc. Jodkaliumlösung versetzt, worauf das Salz durch Reiben mit einem Glasstab kristallinisch ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt farblose Krystalle vom Smp. 149°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol.

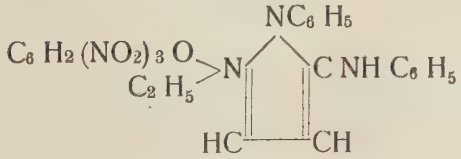
Jodbestimmung.

0,1523 g Substanz ergaben 0,0920 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,43 %	J = 32,63 %

Pikrat des Phenyläthylanilopyrazols.

$(C_{17}H_{17}N_3)(C_6H_2(NO_2)_3)OH$



Beim Zusatz einer kaltgesättigten Lösung von Pikrinsäure in absol. Alkohol zu der in absol. Alkohol gelösten Base krystallisiert es in schönen gelben Nadeln aus. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigt es den Smp. 172°.

Stickstoffbestimmung.

0,1431 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm Druck 20,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,10 %	N = 16,84 %

Platindoppelsalz des Phenyläthylanilopyrazols.

$(C_{17}H_{17}N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$.

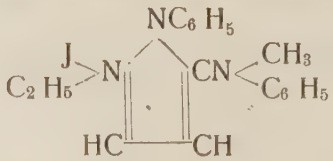
Ich löste die Base in verdünnter Salzsäure und fügte Platinchloridlösung hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgte. Der gelbe krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol und conc. HCl umkrystallisiert, er zeigt den Smp. 197°.

Platinbestimmung.

0,1675 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0347 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,81 %	Pt = 20,71 %

Jodmethylat des Phenyläthylanilopyrazols.



Gleiche Moleküle Jodmethyl und Aethylanilopyrazol in absol. Alkohol erhitzte ich längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nachdem das überschüssige Jodmethyl verdunstet, wurde das Jodmethylat mit wasserfreiem Aether als fein krystallinisches Pulver gefällt. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es Blättchen vom Smp. 119°. Löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

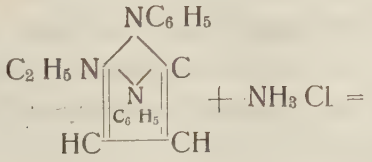
Jodbestimmung.

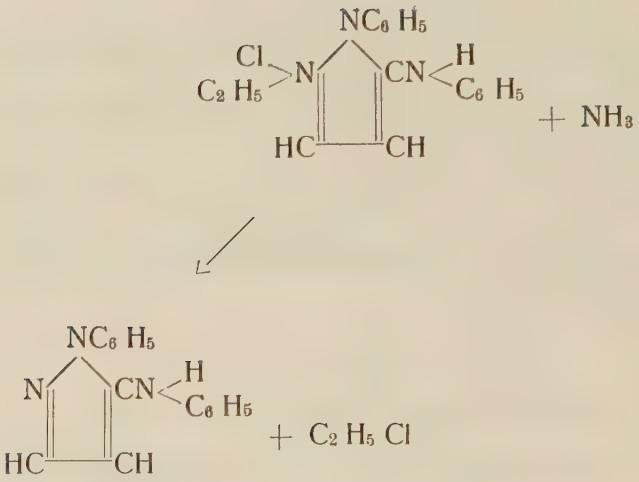
0,2314 g Substanz ergaben 0,1354 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,32 %	J = 31,61 %

Ueberführung des 1-Phenyl-2-äthylanilopyrazols in 1-Phenyl-5-anilinopyrazol.

Ebenso wie das Methylanilopyrazol kann man auch das Aethylanilopyrazol leicht in das 5-Anilinopyrazol überführen. Ich erhitzte die Base einige Zeit im Reagenzrohr mit Salmiak, wobei Ammoniakgas entwich, schüttelte das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und krystallisierte den Rückstand aus Aether um, wodurch ich das bekannte 5-Anilinopyrazol vom Smp. 138° erhielt.

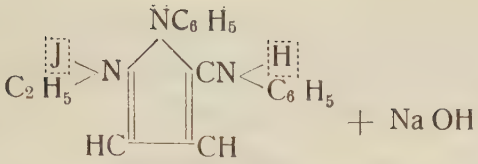


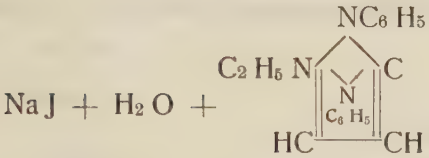


Die Bildung erfolgt in der Weise, dass beim Erhitzen salzsaures Aethylanilopyrazol entsteht und Chloraethyl abgespalten wird.

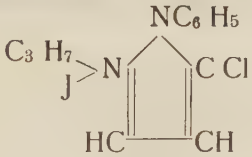
Erhitzt man das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylanilopyrazols (-Jodäthylat des Anilinopyrazols), so spaltet sich Jodäthyl ab und man erhält Anilinopyrazol:

Wenn man dagegen das Jodäthylat des Anilinopyrazols mit Natronlauge behandelt, so erhält man durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether freies Aethylanilopyrazol zurück.





Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Clorpyrazols.



Die Bildung des Jodpropylates erfolgte viel schwerer, als die des Jodäthylates.

Es wurden ein Mol. 1-Phenyl-5-Chlorpyrazol mit $1\,^1/_2$ Molekülen Jodpropyl im Einschmelzrohr ohne Zusatz von Propylalkohol auf eine Temperatur von 130^0 erhitzt. Das so erhaltene dunkelgefärbte, ölige Reaktionsprodukt behandelte ich zuerst mit Aether, um unverändertes Chlorpyrazol und entstandene harzige Produkte zu entfernen, alsdann wurde der krystallinische Rückstand in absol. Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Aether gefällt. Die alkoholische Lösung der ausgefällten, dunkelgefärbten Krystallmasse wurde durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure entfärbt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Nach dem Er-

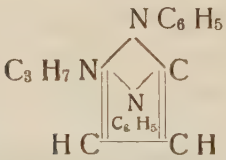
kalten schied sich das Jodpropylat in feinen weissen Nädelchen aus, die bei 149° sich dunkel färben und bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

Jodbestimmung.

0,2531 g Substanz gaben 0,1696 g Ag J in wässriger Lösung.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12} H_{14} N_2 J Cl$:	
J = 36,40 %	36,21 %

1-Phenyl-2-Propyl-2-5-anilopyrazol.



Mol. Gew. 277,26.

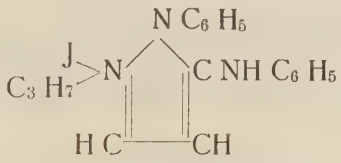
Bei der Darstellung dieser Base wurde analog verfahren, wie bei der des 2-Aethylanilopyrazols. Auch hier wurden ein Mol. Gew. Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols mit 2 Mol. Gew. Anilin 2 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, darauf unter Kühlung mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt, durch Wasserdampfdestillation das freie Anilin entfernt und das hinterbleibende Propylanilopyrazol mit Aether aufgenommen. Zur vollständigen Reinigung wurde die Base mehrmals in Salzsäure gelöst, mit Aether ausgeschüttelt, alkalisch gemacht, mit Aether aufgenommen

und nach Abdunsten des letzteren das Propylanilopyrazol als krystallinische Masse erhalten.

Vorteilhafter stellte ich auch diese Base aus dem 5-Anilinopyrazol her. Ich lagerte an letzteres im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 120° Jodpropyl an. Die Anlagerung vollzieht sich glatt und ohne Schwierigkeit. Es entsteht das

Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Anilinopyrazols.

vom Smp. 165°:



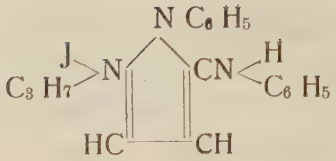
Dieser Körper wurde durch wiederholtes Waschen mit wasserfreiem Aether rein weiss erhalten. Die Analyse gab auf die Formel stimmende Zahlen:

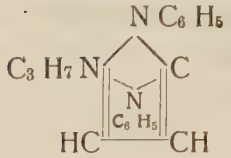
0,1523 g Substanz ergaben 0,0887 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,33 %	J = 31,47 %

Versetzte ich die wässrige Lösung dieses Jodpropylates mit Na OH, so fiel das Propylanilopyrazol als weisse, feine krystallinische Masse von grosser Reinheit aus, die den Smp. 124,5° zeigt.

Diese zur Darstellung des Propylanilopyrazols benutzte Umwandlung aus dem Jodpropylat des Anilinopyrazols vollzieht sich nach der Gleichung:





Die Base zeigt dieselben Eigenschaften wie das Aethylanilopyrazol:

Löslichkeit in Alkohol, Aether und Säuren, schwere Löslichkeit in Wasser und Ligroin. Die alkoholische Lösung bläut rotes Lacmuspapier.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

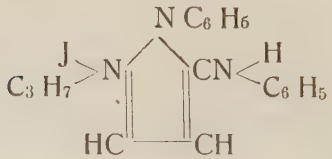
0,1836 g Substanz gaben 0,5257 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,2432 g Substanz ergaben bei 15° C und 768 mm Druck 30,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 15,20 %	N = 14,88 %
C = 77,90 „	C = 78,09 „
H = 6,90 „	H = 7,09 „

Jodwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-2-propylanilopyrazols.



Das jodwasserstoffsaure Salz des 2-Propylanilopyrazols fällt beim Zusatz einer conc. Jodkaliumlösung zu der salzsauren Lösung des Propylanilopyrazols beim Reiben kristallinisch aus. Aus heissem Wasser bildet es Kristalle vom Smp. 165 °, die sich vollkommen identisch erwiesen mit dem Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Anilinopyrazols.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-2-propylanilopyrazols.

$(C_{18}\ H_{19}\ N_3\ .\ H\ Cl)_2\ Pt\ Cl_4$.

Die salzsaure Lösung des Anilopyrazols wurde mit Platinchloridlösung versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das gebildete gelbe Pulver wurde abgesaugt, und aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 195 °.

Platinbestimmung.

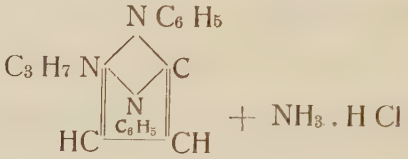
0,1251 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0255 g Pt.

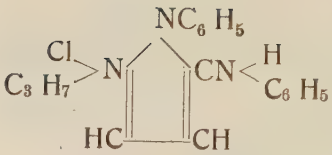
Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,20 %	Pt = 20,38 %

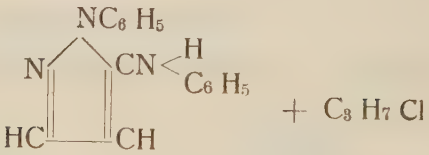
Umwandlung von 1-Phenyl-2-propylanilopyrazol in 1-Phenyl-5-anilinopyrazol.

Beim Erhitzen von 2-Propylanilopyrazol mit Chlorammonium im Reagenzrohr, wobei Ammoniak entwich, erhielt ich auch hier Anilinopyrazol. Durch Ausschütteln mit Wasser wurde überschüssiges Chlorammonium

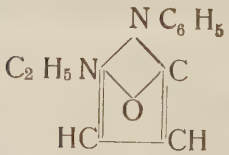
entfernt, der weisse Rückstand aus Aether umkrystallisiert. Der Körper war das bekannte 5-Anilinopyrazol vom Smp. 138 °. Der Vorgang ist der, dass Ammoniak und salzsaures Propylanilopyrazol gebildet werden, von dem sich Propylchlorid abspaltet:







1-Phenyl-2-äthyl-2-5-oxypyrazol.



$C_{11} H_{12} N_2 O$. Mol. Gew. 188.

Gleiche Moleküle 1-Phenyl-5-Pyrazolon und Jodaethyl wurden 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 120 ° erhitzt. Das braune ölige Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und längere Zeit erhitzt; hierauf filtrierte ich vom harzigen, dunkelbraunen Rückstand ab, machte die Lösung mit conc. Na OH alkalisch und schüttelte die freie Base mit Chloroform mehrmals aus. Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein gelbes Oel, welches beim Reiben zu einem Kristallbrei erstarrte. Zweckmässig wurde derselbe auf einen Tonteller gestrichen, wodurch die Base schon zum grossen Teil von der noch anhaftenden Mutterlauge befreit wird. Das so erhaltene 2-Aethyl-2-5-oxypyrazol wurde aus siedendem Petrolaether umkristallisiert und in prachtvollen zarten farblosen Nadeln erhalten, die den Smp. 75,5 ° zeigen. In Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Toluol ist es leicht löslich, schwer in Petrolaether, Ligroin und kaltem Toluol.

Die Analyse des 2-Aethyl-2-5-oxypyrazols gab auf die empirische Formel $C_{11}H_{12}N_2O$ stimmende Zahlen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

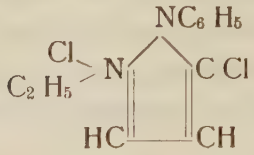
0,1092 g Substanz gaben: 0,2802 g CO_2: 0,0624 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1958 g Substanz gaben bei 766 mm Druck und 10 ° C: 24,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,21 %	C = 69,98 %
H = 6,43 „	H = 6,39 „
N = 14,93 „	N = 15,27 „

Chloräthylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols.



$C_{11} H_{12} N_2 Cl_2$

Diese Verbindung stellte ich sowohl analog dem gewöhnlichen Antipyrinchlorid dar, als auch aus dem Jodaethylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols durch Umsetzung mittelst Chlorsilbers.

Nach ersterer Methode erhitzte ich ein Mol. Gew. 2-Aethyl-2-5-oxypyrazol mit $1^1/_2$ Mol. Gew. Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Oelbade auf 140—150°. Das Reaktionsprodukt wurde in kaltes Wasser gegossen, um überschüssiges $PO Cl_3$ zu zerstören; hiernach wurde das nebenbei entstandene Chlorpyrazol, welches sich am Boden ölig ausschied, mit Aether vollkommen extrahiert. Die saure Lösung wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absol. Alkohol ausgezogen, die Lösung filtriert und das Chlorid aus dem Filtrat mit wasserfreiem Aether gefällt.

Zur Darstellung nach der zweiten Methode fügte ich zu einer wässrigen Lösung des Jodaethylates die berechnete Menge frisch gefällten und ausgewaschenen Chlorsilbers und digerierte die Mischung einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Verdampfen des Filtrates, Lösen des Rückstandes in wenig Wasser und Filtrierens, wurde wiederum zur Trockne verdampft, und

so das Chloraethylat als weisses kristallinisches Pulver erhalten, das weniger hygroskopisch ist, als die entsprechende Methylverbindung und den Smp. 181 ° zeigte. Er ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Chlorbestimmung.

0,1012 g Substanz gaben 0,1180 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
29,16 %	28,83 %

Pikrat des Chloräthylates.

$C_{11}H_{12}N_2Cl \cdot OC_6H_2(NO_2)_3$

Aus der wässrigen Lösung des Chloraethylates fällt dieses Salz bei Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung zunächst ölig aus, das aber bald fest wird. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser erhält man schöne gelbe Nadeln vom Smp. 96 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1373 g Substanz gaben bei 758 mm Druck und 14 ° C 18,8 ccm N,

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,11 %	N = 16,25 %

Platindoppelsalz des Chloräthylates.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl)_2PtCl_6 \cdot H_2O$.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chloraethylates mit Platinchlorid fällt dieses Doppelsalz als rotgelber Niederschlag aus; aus salzsäurehaltigem

Alkohol umkristallisiert, bildet es rote, glänzende Kristallblättchen vom Smp. 217 °.

Die H_2O-Bestimmung wurde bei 110 ° C, die Pt-Bestimmung mit entwässerter Substanz ausgeführt.

0,4827 g Substanz : 0,0098 g H_2O

0,2314 g Substanz : 0,0553 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,14 %	H_2O = 2,03 %
Pt = 23,68 „	Pt = 23,89 „

Pikrinsaures Salz des 1-Phenyl-2-äthyl-2,5-oxypyrazols.

$C_{11} H_{12} N_2 O . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

Dasselbe fällt als citronengelbes feinkristallinisches Pulver beim Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure zur Antipyrinlösung in Alkohol. Es kristallisiert aus Alkohol in derben gelben Kristallen vom Smp. 129 °.

Stickstoffbestimmung.

0,1852 g Substanz gaben bei 764 mm Druck und 17 ° C 26,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17} H_{15} N_5 O_8$	
N = 16,82 %	N = 16,86 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-2-äthyl-2,5-oxypyrazols.

$(C_{11} H_{12} N_2 O . H Cl)_2 Pt Cl_4 . H_2 O$.

2-Aethyl-oxypyrazol wird in Alkohol gelöst, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt und soviel Platinchloridlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das

gebildete Doppelsalz wird abgesaugt, ausgewaschen und aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert. Man erhält glänzende, orangerote Kristalle, die 1 Molekül Kristallwasser enthalten und bei 168 ° schmelzen

Die H_2O-Bestimmung wurde bei 110 ° C, die Pt-Bestimmung mit entwässerter Substanz ausgeführt.

0,2915 g Substanz verloren bei 110 ° C in 2 Stunden 0,0067 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für 1 Mol.	
H_2O = 2,24 %	H_2O = 2,29 %

Platinbestimmung.

0,2121 g Substanz gaben 0,0516 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,79 %	Pt = 24,32 %

Ferrocyanwasserstoffsaures Salz des 1-Phenyl-2-äthyl-2,5-oxypyrazols.

$(C_{11}H_{12}N_2O)_2 . H_4Fe(CN)_6$.

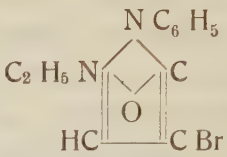
Es fällt als weisser Niederschlag aus einer salzsauren Lösung von Aethyl-2-5-oxypyrazol durch Ferrocyankali, der abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Bei 156 ° färbte sich diese Verbindung schwarz.

Eisenbestimmung.

0,2173 g Substanz gaben 0,0298 g Fe_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
9,43 % Fe	9,59 % Fe.

1-Phenyl-2-äthyl-4-brom-2,5-oxypyrazol.



$C_{11}H_{11}N_2OBr$. Mol. Gew. 266,96.

2-Aethyl-2,5-oxypyrazol wurde in wenig Eisessig gelöst und die berechnete Menge von Brom in Eisessig langsam hinzugesetzt und mit Wasser verdünnt. Alsdann wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, wobei das Bromderivat als feinkrystallinischer Niederschlag ausfiel, der mit Chloroform aufgenommen wurde. Beim Abdunsten des letzteren hinterblieb das Bromderivat als gelbliches Oel, das bald erstarrte. Zur Reinigung wurde es aus heissem Wasser umkrystallisiert und in schönen Krystalldrusen erhalten, die den Smp. 122° zeigten. Das 4-Brom-2,5-oxypyrazol ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer dagegen in Wasser und Aether.

Brombestimmung.

0,1564 g Substanz geben 0,1088 Ag Br.

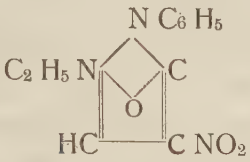
Berechnet:	Gefunden:
29,95 % Br	29,61 % Br

Einwirkung von salpetriger Säure auf das 2-äthyl-2,5-oxypyrazol.

Ein Versuch das Aethyl-2,5-oxypyrazol zu nitrosieren durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit oder gasförmiger salpetriger Säure auf

eine Lösung des Antipyrin in Essigsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure missglückte; es konnte zwar vorübergehend eine hellgrüne Färbung beobachtet werden, doch schlug dieser Farbenton bald um, und es fiel ein gelbgefärbter Körper aus, der mit der Nitroverbindung vollkommen identisch war.

1-Phenyl-2-äthyl-4-nitro-2,5-oxypyrazol.



$C_{11}H_{11}N_3O_3$ Mol. Gew. 233,1.

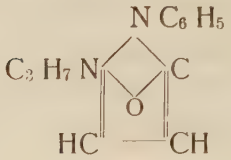
Diese Verbindung entsteht, wenn man das 2-Aethyl-2,5-oxypyrazol in der Kälte mit conc. ausgekochter Salpetersäure behandelt. Nach dem Lösen erhitzt man vorsichtig auf dem Wasserbade, und schon bei schwacher Erwärmung tritt unter Rotfärbung heftige Reaktion ein. Man lässt das Reaktionsprodukt abkühlen, verdünnt mit viel Wasser und schüttelt die gelbe Flüssigkeit mit Chloroform mehrmals aus. Beim Abdunsten hinterbleibt ein gelber Krystallbrei, der aus Essigäther in schönen glänzenden Täfelchen krystallisierte, die den Smp. 186° zeigen. In Wasser und Alkali ist das 2-Aethyl-4-nitro-2,5-oxypyrazol unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1178 g Substanz gaben bei 774 mm Druck und 17° C 17,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,06 %	N = 18,21 %

1-Phenyl-2-propyl-2,5-oxypyrazol.



$C_{12}H_{14}N_2O$. Mol. Gew. = 202,1.

1-Phenyl-5-Pyrazolon wurde mit einem Ueberschuss von n.-Propyljodid 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 130—40° erhitzt. Der Rohrinhalt, ein braunes Oel, wurde in Wasser gegossen und bis zur fast vollständigen Lösung erhitzt, hierauf abfiltriert, das Filtrat mit Na OH alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen, wobei ein gelbes Oel hinterblieb, das bald erstarrte. Aus siedendem Petroläther wurde die Verbindung in prächtigen, zarten Nadeln erhalten, die den Smp. 52° zeigen und leicht löslich sind in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer dagegen in Aether, Ligroin und Toluol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1673 g Substanz gaben 0,4349 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,1821 g Substanz gaben bei 18° und 763 mm Druck 21,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,25 %	C = 70,89 %
H = 6,97 „	H = 6,63 „
N = 13,89 „	N = 14,16 „

Pikrat des 1-Phenyl-2-propyl-2,5-oxypyrazols.

$C_{12}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

Das Pikrat kristallisiert aus der alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und 2-Propyl-2,5-oxypyrazol in schönen gelben Nadeln, die, aus Alkokol umkristallisiert, bei 125° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1105 g Substanz gaben bei 17° C und 762 mm Druck 15,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,27 %	N = 16,23 %

Platindoppelsalz des 1-Phenylpropyl-2,5-oxypyrazols.

$(C_{12}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Dieses Doppelsalz fällt nach kurzer Zeit aus der salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung von 2-Propyl-2,5-oxypyrazol bei Zusatz von Platinchlorid als rotbrauner, feinkristallinischer Niederschlag aus, der, aus Alkohol und etwas Salzsäure umkristallisiert, gelbe zarte Nädelchen bildet, die bei 175° schmelzen.

Platinbestimmung:

0,2031 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0477 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,94 %	Pt = 23,48 %

Das ferrocyanwasserstoffsaure 2-Propyl-2,5-oxypyrazol

$$(C_{12}\,H_{14}\,N_2\,O)_2\,H_4\,Fe\,[CN]_6$$

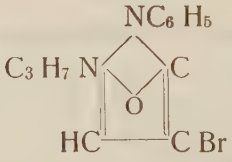
fällt als weisser kristallinischer Niederschlag aus einer sauren Lösung von 2-Propyl-2,5-oxypyrazol durch Ferrocyankali. Bei 165° tritt Schwarzfärbung ein.

Eisenbestimmung:

0,2106 g Substanz ergaben 0,0275 g $Fe_2\,O_3$

Berechnet:	Gefunden:
9,00 % Fe	9,13 % Fe

1-Phenyl-2-propyl-4-brom-2,5-oxypyrazol.



$C_{12}\,H_{13}\,N_2\,O\,Br$. Mol. Gew. = 280,96.

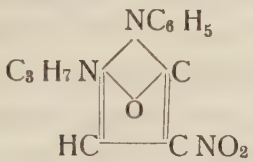
In gleicher Weise wie bei der Darstellung des 2-Aethyl-4-Brom-2.5-oxypyrazols setzte ich zu einer Lösung des Propyl-2.5-oxypyrazols in Eisessig die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung, fügte Wasser hinzu, machte alkalisch und schüttelte mit Chloroform aus. Das zurückbleibende gelbe Oel erstarrte bald krystallinisch und wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das Bromderivat bildet farblose zarte Nädelchen vom Smp. 108°, die leicht löslich sind in Alkohol und Chloroform, schwer dagegen in Wasser und Toluol.

Brombestimmung.

0,2521 g Substanz gaben 0,1677 g Ag Br.

Berechnet:	Gefunden:
28,46 % Br	28,30 % Br.

1-Phenyl-2-propyl-4-nitro-2-5-oxypyrazol.



Die Versuche, eine Nitrosoverbindung des 2-Propyl-2.5-oxypyrazols herzustellen, verliefen auch hier negativ. Die Operationen in verschiedenen sauren Lösungen mit Natriumnitritlösung, als auch mit gasförmiger salpetriger Säure gaben nicht das gewünschte Resultat, da nach kurzer Zeit sofort die Nitroverbindung gebildet wurde.

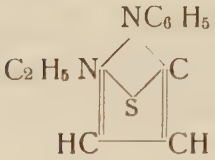
Beim Behandeln des 2-Propyl-2 5-oxypyrazols mit conc. ausgekochter Salpetersäure erhält man nach lebhafter Reaktion die Nitroverbindung, die aus Essigäther umkrystallisiert, schöne rein weisse, glänzende Kristalle bildet, die den Smp. 170° zeigen.

Stickstoffbestimmung.

0,1432 g Substanz gaben bei 15° und 772 mm Druck 20,5 ccm N.

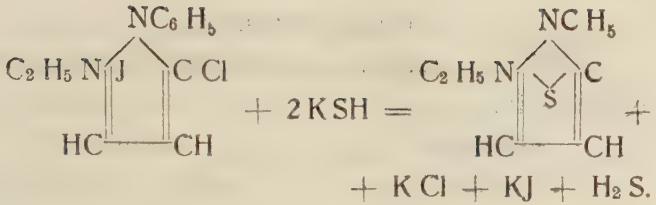
Berechnet:	Gefunden:
N = 17,04 %	N = 17,24 %

1-Phenyl-2-äthyl-2-5-thiopyrazol.



$C_{11}H_{12}N_2S$. Mol. Gew. 204,14.

Zur Darstellung dieses Thiopyrazols löste ich das Jodäthylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols in absol. Alkohol und brachte allmählich eine Lösung von Kaliumsulfhydrat in absol. Alkohol hinzu. Solange die Flüssigkeit noch grünlich gefärbt war, war die Umsetzung des Aethylates in Thiopyrazol nicht vollständig, erst bei weiterem Zusatz von Kaliumsulfhydrat trat unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine dauernd gelbe Färbung und alkalische Reaktion ein. Die Umsetzung ist nun beendet, es scheiden sich anorganische Salze aus, die abfiltriert werden. In das Filtrat wird solange trockene Kohlensäure eingeleitet, bis kein Kaliumkarbonat mehr ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des auf dem Filter gebliebenen Rückstandes mit absol. Alkohol dampfte ich die Lösung ein. Der gefärbte Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Toluol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt ich schöne weisse glänzende Krystalle, die bei 143° schmolzen und leicht löslich waren in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Toluol und Benzol, in Aether und Ligroin unlöslich. Die Umsetzung und Bildungsweise erfolgt nach folgender Gleichung:



Mit schwefliger Säure färbt sich das Thiopyrazol schon bei geringer Annäherung der Gefässe intensiv gelb, mit verdünnter Eisenchloridlösung tritt vorübergehend eine Grünfärbung ein.

Schwefelbestimmung nach C a r i u s.

0,1412 g Substanz gaben 0,1646 g $BrSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
S = 15,70 %	S = 16,01 %

Stickstoffbestimmung.

0,1162 g Substanz gaben bei 17° und 756 mm Druck 13,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,75 %	N = 13,90 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-2-äthyl-thiopyrazols.

$(C_{11} H_{12} N_2 S . H Cl)_2 Pt Cl_4$

Zu einer wässrigen salzsauren Lösung des Thiopyrazols fügte ich Platinchloridlösung hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Der orangefarbene voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser wiederholt ausgewaschen.

Platinbestimmung.

0,1935 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0452 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,82 %	Pt = 23,35 %

Ferrocyanwasserstoffsaures 1-Phenyl-2-äthyl-2-5-thiopyrazol.

$(C_{11}\,H_{12}\,N_2\,S)_2\,H_4\,Fe\,(CN)_6$

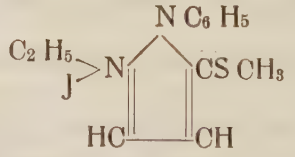
Die salzsaure Lösung des Thiopyrazols wurde mit Ferrocyankalilösung versetzt, worauf ein weisser Niederschlag entstand, der abfiltriert und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wurde. Bei 167° wurde die Verbindung schwarz.

Eisenbestimmung.

0,1823 g Substanz gaben 0,0240 g $Fe_2\,O_3$.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 8,95 %	Fe = 9,20 %

Jodmethylat des 1-Phenyl-2-äthyl-2,5-thyopyrazols.



$C_{12}\,H_{15}\,N_2\,SJ.$

Die Verbindung erhält man, wenn man das 2-Aethylthiopyrazol in alkoholischer Lösung mit über-

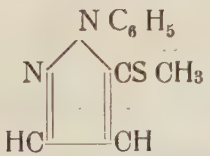
schüssigem Jodmethyl längere Zeit unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die alkoholische Flüssigkeit etwas eingeengt und nach dem Erkalten mit Aether gefällt. Das Jodmethylat scheidet sich als weisses kristallinisches Pulver ab, das mit wasserfreiem Aether sorgfältig gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. In Wasser, Alkohol und Chloroform ist der Körper leicht löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol. Die Anlagerung von Jodmethyl geschieht in der Weise, dass die Methylgruppe an den Schwefel tritt, das Jod zum Stickstoff wandert.

Jodbestimmung.

0,1561 g Substanz gaben 0,1039 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 36,66%	J = 35,96%.

1-Phenyl-5-thiomethylpyrazol oder Pseudothiopyrazol.



Erhitzt man das Jodmethylat des Thiopyrazols im luftverdünnten Raum, so wird das am Stickstoff gebundene Jodalkyl unter starkem Aufschäumen abgespalten; man erhitzt noch etwas länger, bis sich alles Aethyljodid verflüchtigt hat. Das Pseudothiopyrazol hinterblieb als ein gelblich gefärbtes Oel, das völlig halogenfrei war und nicht kristallinisch erhalten werden konnte.

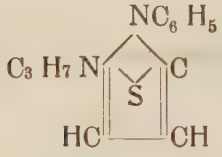
Es wurde deshalb in das Platindoppelsalz des Pseudothiopyrazols übergeführt, welches man erhält, wenn man zu einer Lösung des Pseudothiopyrazols in verdünnter Salzsäure tropfenweise Platinchloridlösung zusetzt. Das Doppelsalz kristallisiert alsbald in schönen, rotgelben Nädelchen, die mit Alkohol gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

Platinbestimmung.

0,1412 g Substanz gaben nach dem Glühen 0,0342 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{10}H_{10}N_2S.HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 24,66%	Pt = 24,22%.

1-Phenyl-2-propyl-2,5-thiopyrazol.



$C_{12}H_{14}N_2S$. Mol. Gew. 218,24.

Die Darstellung dieses Thiopyrazols erfolgte analog der 2-Aethylverbindung. Das Jodpropylat des 1-Phenyl-5-Chlorpyrazols wurde in absol. Alkohol gelöst und Kaliumsulfhydratlösung in absol. alkoholischer Lösung hinzugefügt, bis deutlich alkalische Reaktion eintrat. Nach dem Einleiten von Kohlensäure, Abfiltrieren der ausgeschiedenen organischen Salze und Eindampfen des Filtrates, wurde der Rückstand aus siedendem Toluol

mehrmals umkristallisiert und in schönen weissen schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 94° erhalten.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Chloroform und Wasser leicht löslich, in Aether und Ligroin dagegen unlöslich. Mit schwefliger Säure trat schon bei geringster Annäherung eine intensive Gelbfärbung ein.

Schwefelbestimmung.

0,1612 g Substanz gaben 0,1705 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 14,69%	S = 14,52%.

Stickstoffbestimmung.

0,1221 g Substanz gaben bei 16° C und 762 mm Druck 13,3 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,86%	N = 12,90%.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-2-propylthiopyrazols.

Dasselbe fällt aus einer verdünnten salzsauren Lösung des Propylthiopyrazols mit Platinchloridlösung als roter Niederschlag aus, der auf Ton abgepresst und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde, da er in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich war. Der Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Platinbestimmung.

0,3112 g Substanz gaben 0,0725 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}H_{14}N_2S.HCl)_2PtCl_4$	
Pt = 23,02%	Pt = 23,29%

Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Propylthiopyrozols fällt als weisser Niederschlag aus der salzsauren Lösung bei Zusatz von Ferrocyankali. Etwaige Verunreinigungen wurden durch Auswaschen mit H_2O entfernt. Bei 140° tritt Schwarzfärbung ein.

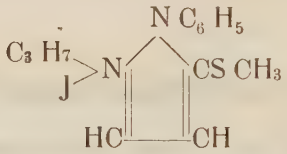
Eisenbestimmung.

0,1863 g Substanz gaben 0,0219 g Fe_2O_3.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{12}H_{14}N_2S)_2H_4Fe(CN)_6$	
Fe = 8,56 %	Fe = 8,22%.

Jodmethylat des 1-Phenyl-2-propyl-2,5-thiopyrazols.

$C_{13}H_{17}N_2SJ$.



Aehnlich der vorher beschriebenen Aethylverbindung vereinigt sich auch das 2-Propylthiopyrazol direkt mit Jodmethyl. Die Lösung von 2-Propylthiopyrazol mit überschüssigem Jodmethyl wurde zur vollständigen Reaktion auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wurde das Reaktionsprodukt durch Reiben unter wasserfreiem Aether fest. Aus verdünntem Alkohol kristallisierte es in farblosen Nadeln, die bei 56° schmelzen.

Jodbestimmung.

0,1674 g Substanz gaben 0,1086 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,22%	J = 35,05%.

Die letztgenannten, von mir dargestellten Thiopyrazole, das 2-Aethyl- und das 2-Propylthiopyrazol, bilden die nächst höheren Homologen des von A. Michaelis und Grohmann erhaltenen 1-Phenyl-2-methylthiopyrazols.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Prof. Dr A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr E. Geinitz in Dankbarkeit zu gedenken, dessen wohlwollende Anregung und Förderung meiner Studien in Mineralogie und Geologie mir stets in dauernder Erinnerung bleiben werden.